

明 細 書

Ni基超耐熱合金及びそれを用いたガスタービン部品

技術分野

[0001] 本発明は、低質燃料に対応するため、優れた耐高温腐食性、耐高温酸化性及び高温強度を有するNi(ニッケル)基超耐熱合金およびそれを用いたガスタービン部品に関する。

背景技術

[0002] Ni基超耐熱合金は、産業用ガスタービンの部品、例えば動翼材として広く使用されており、耐食性に優れたRene80やIN792、耐酸化性に優れ、強度も高いMar-M247等が知られている。

又、Cr(クロム)含有量が高い合金を単結晶化することにより、耐食性と強度を並立させたCMSX-11等も知られている。

[0003] これら既存のNi基超耐熱合金は高耐食性(Rene80等)と高耐酸化性・高強度(Mar-M247等)の特性が並立できていないため、A重油等の低質燃料に対応したガスタービンの高効率化には適用できない不具合がある。

また、Cr含有量が高い合金を単結晶化することによって耐食性と強度を並立させているもの(CMSX-11等)では、耐酸化性が十分ではなく、かつ、単結晶材であるため、複雑形状部品の鋳造収率が低くなる不具合がある。

[0004] 既存のNi基超耐熱合金の不具合を解消するため、重量%(wt%)で、Cr6~12%、Al(アルミニウム)4.5~6.5%、W(タンクステン)2~12%、Ta(タンタル)2.5~10%、Mo(モリブデン)5.8%以下、Co(コバルト)0.1~3%、Nb(ニオブ)0.2~3%以下、Re(レニウム)0.1~4%、Hf(ハフニウム)0.3%以下を含有し、かつ下記(1)式により重量%で計算されるP値が2350~3280であり、残部不可避の不純物とNiからなる高耐食高強度合金が知られている。

$$P = 200Cr + 80Mo - 20Mo^2 - 250Ti^2 - 50(Ti \times Ta) + 15Nb + 200W - 14W^2 + 30Ta - 1.5Ta^2 + 2.5Co + 1200Al - 100Al^2 + 100Re + 1000Hf - 2000Hf^2 + 700Hf^3 - 2000V - 500C - 15000B - 500Zr \dots\dots (1)$$

しかし、この高耐食高強度合金は、Ti(チタン)を含まないため、酸化一硫化が重畠する高温腐食環境での耐食性が不十分である。

[0005] 又、重量%で、Cr12. 0~14. 3%、Co8. 5~11. 0%、Mo1. 0~3. 5%、W3. 5~6. 2%、Ta3. 0~5. 5%、Al3. 5~4. 5%、Ti2. 0~3. 2%、C(炭素)0. 04~0. 12%、B(ホウ素)0. 005~0. 05%、Zr(ジルコニウム)0. 001~5ppmを含有し、残部がNiと不可避不純物からなる高温耐粒界腐食性に優れた柱状晶Ni基耐熱合金大型鋳物が知られている。

しかし、この柱状晶Ni基耐熱合金大型鋳物は、Cr-Al-Tiの量比が不適切であるため、耐食性と耐酸化性が両立できない。

[0006] 更に、重量%で、Co4. 75~5. 25%、Cr15. 5~16. 5%、Mo0. 8~1. 2%、W3. 75~4. 25%、Al3. 75~4. 25%、Ti1. 75~2. 25%、Ta4. 75~5. 25%、Co. 006~0. 04%、B0. 01%以下、Zr0. 01%以下、Hf1%以下、Nb1%以下、Ni及び不純物の各成分を加えて100%にする、単結晶凝固に好適なNi系超合金が知られている。

しかし、このNi系超合金は、Crが多すぎるため、耐酸化性が不十分である。

[0007] 更に又、重量%で、Cr8~14%、Co3~7%、Al4~8%、Ti5%以下、W6~10%、Ta4~8%、Mo0. 5~4%、Hf1. 4%以下、Zr0. 01%以下、Co. 07%以下、B0. 015%以下、残部Ni及び不可避不純物からなり、かつ、 $5\% \leq Al + Ti, 4 \leq Al / Ti, W + Ta + Mo \leq 18\%$ である高耐食性Ni基単結晶超合金が知られている。しかし、このNi基単結晶超合金は、 $4 \leq Al / Ti$ の制限からTiが不足するため、耐食性が不十分である。

[0008] 又、重量%で、Cr7~12%、Co5~15%、Mo0. 5~5%、W3~12%、Ta2~6%、Ti2~5%、Al3~5%、Nb2%以下、Hf2%以下、Co. 03~0. 25%、B0. 002~0. 05%を有し、残りの成分がNi及び付随的不純物であるNi基超合金が知られている。

しかし、このNi基超合金は、耐酸化性と耐食性のバランスをAl対Ti比の増加により改善したとしているが、強度向上のために添加される元素との関係が考慮されていない。

[0009] 更に、重量%で、Cr2～25%、Al1～7%、W2～15%、Ti0. 5～5%、Nb3%以下、Mo6%以下、Ta1～12%、Re4%以下、Co7. 5～25%、Fe(鉄)0. 5%以下、Co. 2%以下、B0. 002～0. 035%、Hf2. 0%以下、Zr0. 02%、及び40%以上のNiを含むNi基合金が知られている。

しかし、このNi基合金は、各元素量のバランスと材料特性の関係が考慮されていない。

[0010] 背景技術に関する文献としては、日本国特許第2843476号公報、日本国特許第3246376号公報、日本国特開2002-235135号公報、日本国特開平7-300639号公報、日本国特開平5-59473号公報、及び日本国特開平9-170402号公報があげられる。

発明の開示

[0011] 本発明は、産業用ガスタービンの部品材料として、低質燃料に対応するための優れた耐高温腐食性と、高温化による熱効率向上に対応するための耐高温酸化性及び高温強度とを有し、精密鋳造工程において高い収率を確保できるNi基超耐熱合金及びそれを用いたガスタービン部品を提供することを課題とする。

[0012] 上記課題を解決するために、本発明による第1のNi基超耐熱合金は、重量%で、Co9～11%、Cr9～12%、Mo1%以下、W6～9%、Al4～5%、Ti4～5%、Nb1%以下、Ta3%以下、Hf0. 5～2. 5%、Re3%以下、Co. 05～0. 15%、B0. 005～0. 015%、Zr0. 05%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とする。

また、好ましくは、Hfの重量%が0. 5～1%である。

[0013] 上記課題を解決するために、本発明による第2のNi基超耐熱合金は、重量%で、Co9～10%、Cr9～10%、Mo0. 5～1%、W6～8%、Al4～5%、Ti4～5%、Ta2～3%、Hf0. 5～2. 5%、Re1～3%、Co. 05～0. 1%、B0. 005～0. 01%、Zr0. 02%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とする。

また、好ましくは、Hfの重量%が0. 5～1%である。

[0014] 上記課題を解決するために、本発明による第3のNi基超耐熱合金は、重量%で、Co10～11%、Cr10～12%、W8～9%、Al4～5%、Ti4～5%、Nb1%以下、Hf

0. 5—2. 5%、C0. 05—0. 15%、B0. 005—0. 015%、Zr0. 01—0. 05%、残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とする。

また、好ましくは、Hfの重量%が0. 5—1%である。

[0015] 上記課題を解決するために、本発明によるガスタービン部品は、上記第1—第3のいずれかのNi基超耐熱合金を用いて製造したこと、好ましくは一方向凝固铸造法により製造したことを特徴とする。

[0016] 本発明は、耐高温腐食性と耐高温酸化性及び高温強度とを並立させるために、多数の合金を試作評価し、その結果Cr—Al—Ti量を適切な範囲に収めること、及びその組成範囲において、強度向上に寄与し、かつ、耐食性への悪影響が少ない元素としてWが有効であることを見出し、更に、 γ (ガンマ)相及び γ' (ガンマプライム)相に対する固容量から判断した組織安定性を考慮してなされたものである。

[0017] 本発明の各Ni基超耐熱合金によれば、硫化—酸化が複合する環境での耐食性に寄与するCrと、 γ' 相を生成し高温強度と耐酸化性に寄与するAlと、耐食性に寄与するTiとの量比が適切な範囲になり、そこに強度向上への寄与と耐食性への影響を考慮して添加量を定めた、Wを中心とした強化元素を加えることにより、耐高温腐食性、耐高温酸化性及び高温強度に優れたものとすることができる。

又、柱状結晶材の状態で実用上十分に高い強度が得られるので、単結晶化を前提にする必要がない。

特に、第2のNi基超耐熱合金は、一方向凝固铸造による柱状結晶翼又は单結晶翼に適し、耐食性—耐酸化性—強度の特性を高いレベルで発揮でき、又、第3のNi基超耐熱合金は、普通铸造による多結晶翼又は一方向凝固铸造による柱状結晶翼に適し、耐食性—耐酸化性—強度の特性を維持しながら材料コストを抑制できる。

したがって低質燃料に対応した産業用ガスタービンの動翼等に適用することにより、ガスタービンの熱効率向上及び信頼性向上に効果がある。

[0018] また、本発明のガスタービン部品によれば、单結晶専用材と比較して低角粒界や高角粒界等の铸造欠陥による強度低下に対し、許容できる制限範囲が広いため、複雑形状のガスタービン部品の铸造工程において高い收率を確保できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明のNi基超耐熱合金及び既存のNi基超耐熱合金の高温腐食試験の結果を示す説明図である。

[図2]本発明のNi基超耐熱合金及び既存のNi基超耐熱合金の高温酸化試験の結果を示す説明図である。

[図3]本発明のNi基超耐熱合金及び既存のNi基超耐熱合金のクリープ試験の結果を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] Coは、溶体化熱処理温度幅を拡大させるが、含有量が9wt%（第3の合金では10wt%）未満であると、その効果が得られず、11wt%（第2の合金では10wt%）を超えると、 γ' 相の析出が減り高温強度が低下する。

[0021] Crは、特に硫化-酸化が複合する環境での耐食性を向上させるが、含有量が9wt%（第3の合金では10wt%）未満であると、その効果が得られず、12wt%（第2の合金では10wt%）を超えると、TCP（Topologically Close Packed）相を生成し高温強度が低下する。

[0022] Moは、固溶強化及び析出硬化により高温強度を向上させるが、含有量が1wt%を超えると、耐食性が低下する。

なお、第2の合金では、Moの含有量が0.5wt%未満であると、上記効果が得られない。

[0023] Wは、固溶強化及び析出硬化により高温強度を向上させるが、含有量が6wt%（第3の合金では8wt%）未満であると、その効果が得られず、9wt%（第2の合金では8wt%）を超えると、TCP相を生成し高温強度が低下する。

又、Wは、一般に耐食性を低下させると考えられているが、本発明の組成域では耐食性への悪影響は少ないという知見が得られた。

[0024] Alは、 γ' 相を生成し高温強度を向上させると共に、耐酸化性を向上させるが、含有量が4wt%未満であると、その効果が得られず、5wt%を超えると、共晶 γ' 相が多量となり、溶体化熱処理が困難になり、かつ、耐食性が低下する。

[0025] Tiは、耐食性を向上させるが、含有量が4wt%未満であると、その効果が得られず、5wt%を超えると、耐酸化性が低下し、かつ、熱処理性が低下する。

- [0026] Nbは、 γ' 相に固溶し高温強度を向上させるが、含有量が1wt%を超えると、結晶粒界に偏析し高温強度が低下する。
- [0027] Taは、固溶強化及び析出硬化により高温強度を向上させるが、含有量が3wt%を超えると共晶 γ' 相が多量となり、溶体化熱処理が困難になる。
なお、第2の合金では、Taの含有量が2wt%未満であると、上記効果が得られない。
- [0028] Hfは、粒界を強化し高温強度と延性を向上させ、かつ、DS鋳造時の結晶粒界割れに有効であるが、含有量が0.5wt%未満であると、その効果が得られず、2.5wt%を超えると、結晶粒界に偏析し高温強度が低下する。
- [0029] Reは、固溶強化により高温強度を上昇させると共に、特に900°C以上の温度での耐食性を向上させるが、含有量が3wt%を超えると、TCP相の析出により延性を阻害し、かつ、比重が大きく、高価である。
なお、第2の合金では、Reの含有量が1wt%未満であると、上記効果が得られない。
- [0030] Cは、炭化物を形成し結晶粒界を強化するが、含有量が0.05wt%未満であると、その効果が得られず、0.15wt%（第2の合金では0.1wt%）を超えると、過剰な炭化物が生成し高温強度が低下する。
- [0031] Bは、硼化物を形成し結晶粒界を強化するが、含有量が0.005wt%未満であると、その効果が得られず、0.015wt%（第2の合金では0.01wt%）を超えると、延性や韌性が低下し粒界の融点を下げて高温強度が低下する。
- [0032] Zrは、結晶粒界を強化するが、含有量が0.05wt%（第2の合金では0.02wt%）を超えると、延性や韌性が低下し粒界の融点を下げて高温強度が低下する。
なお、第3の合金では、Zrの含有量が0.01wt%未満であると、上記効果が得られない。

実施例

- [0033] 表1(既存合金1(Rene80H)、既存合金2(Mar-M247)の成分組成を併記)に示す成分組成のNi基超耐熱合金(本発明合金1～3、比較合金1～3)を用意し、これらのNi基超耐熱合金をそれぞれ一方向凝固鋳造炉を用いて、鋳型引抜き速度200

mm/hの条件で凝固させ、丸棒状の柱状結晶鋳物を製造した。

次いで、下記の熱処理を施してそれぞれのNi基超耐熱合金を得た。

熱処理条件

溶体化処理: 1200～1260°C、2時間保持後空冷

時効処理: 第1段 1080°C、4時間保持後空冷

第2段 870°C、20時間保持後空冷

[0034] [表1]

	Ni	Co	Cr	Mo	W	A1	Ti	Nb	Ta	Hf	Re	C	B	Zr
本発明合金1	10	10	0.8	7	4	4	0	2.5	0.5	2	0.1	0.01	0.01	0.01
本発明合金2	11	11	0	8.5	4	4.5	0	0	1	0	0.11	0.01	0.05	
本発明合金3	10	12	0.5	6	4	4.5	0.5	0	1	0	0.1	0.01	0.01	
比較合金1	12	8	0	5	6	2	0	4	1	1	0.07	0.015	0	
比較合金2	9	14	2	4	3	5	0	2	0.7	0	0.16	0.015	0.06	
比較合金3	9	10	3	4	3.5	5	0	2	0.7	0	0.16	0.015	0.06	
既存合金1	9.2	13.9	4.1	4.1	3.1	4.8	0	0	0.7	0	0.16	0.015	0.06	
既存合金2	10	8.3	0.7	10	5.5	1	0	3	1.5	0	0.15	0.015	0.05	

(単位：重量%)

[0035] 得られた本発明合金1～3及び既存合金1、2の試験片に、下記の条件で高温腐食試験を施したところ、最大浸食深さは、図1に示すようになった。

試験片形状：直径10mm、長さ100mm

試験条件：灯油燃料に腐食成分（硫化オイル、人工海水）を添加した燃焼ガス中、燃焼ガス温度1050°C、100時間暴露後空冷、5回繰り返し（計500時間）

[0036] 又、得られた本発明合金1～3及び既存合金1、2の試験片に、下記の条件で酸化試験を施したところ、質量増加は、図2に示すようになった。

試験片形状：直径10mm、長さ25mm

試験条件：大気中、950°C、500時間暴露後空冷

[0037] 更に、得られた本発明合金1～3及び既存合金1、2の試験片に、下記の条件でクリープ試験を施したところ、破断寿命は、図3に示すようになった。

試験片形状：平行部直径4mm、ゲージ間隔24mm

試験条件：大気中、900°C、392MPa

[0038] 一方、既存合金1を基準とし、本発明合金1～3、比較合金1～3及び既存合金2の高温腐食試験による最大浸食深さ比、酸化試験による質量増加比、及びクリープ試験による破断寿命比を調べたところ、表2に示すようになった。

[0039] [表2]

	高温腐食試験 最大浸食深さ比	酸化試験 質量増加比	クリープ試験 破断寿命比
本発明合金1	0.73	0.28	3.19
本発明合金2	1.20	0.44	1.32
本発明合金3	0.67	0.57	0.81
比較合金1	4.73	0.08	2.82
比較合金2	0.85	0.83	0.30
比較合金3	1.69	0.60	0.95
既存合金1	1.00	1.00	1.00
既存合金2	2.20	0.09	3.12

[0040] 図1～3及び表2から分かるように、本発明合金1は、耐食性、耐酸化性、強度ともに優れており、特に強度を重視した一方向凝固材としての使用に適している。

本発明合金2は、耐酸化性と強度を重視した条件での使用に適しており、耐食性もA重油燃料対応の許容範囲である。

又、本発明合金3は、耐食性を重視した条件での使用に適している。

[0041] 一方、既存合金1は、ガスタービン動翼材料として広く使用されており、耐食性に優れているが、本発明合金1～3の組成範囲と比較してCrが多くAlが少ないため、耐酸化性が低く、熱効率向上を目的とした燃焼ガスの高温化には対応できない。

又、既存合金2は、耐酸化性と強度に優れているが、本発明合金1～3の組成範囲と比較してCrとTiが少なくAlが多いため、耐食性が低く、A重油燃料には対応できない。

[0042] 他方、比較合金1(日本国特開平5-59473号公報及び日本国特開平9-170402号公報記載の組成範囲にほぼ該当)は、本発明合金1～3の組成範囲と比較してTiが少ないため、耐食性が不十分である。

比較合金2(日本国特開平9-170402号公報に記載されている組成範囲にほぼ該当)は、本発明合金1～3の組成範囲と比較してCrが多くAlとWが少ないため、強度が不十分である。

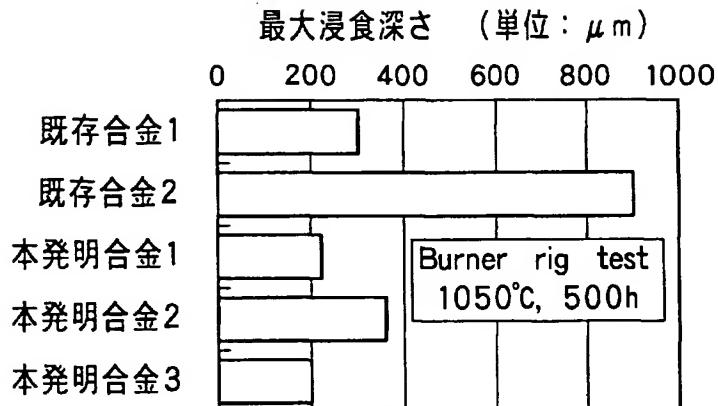
又、比較合金3(日本国特開平5-59473号公報記載の組成範囲にほぼ該当)は、本発明合金1～3の組成範囲と比較してMoが多いため、耐食性が不十分である。

[0043] 以上、本発明の好ましい例についてある程度特定的に説明したが、それらについて種々の変更をなし得ることはあきらかである。従って、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、本明細書中で特定的に記載された態様とは異なる態様で本発明を実施できることが理解されるべきである。

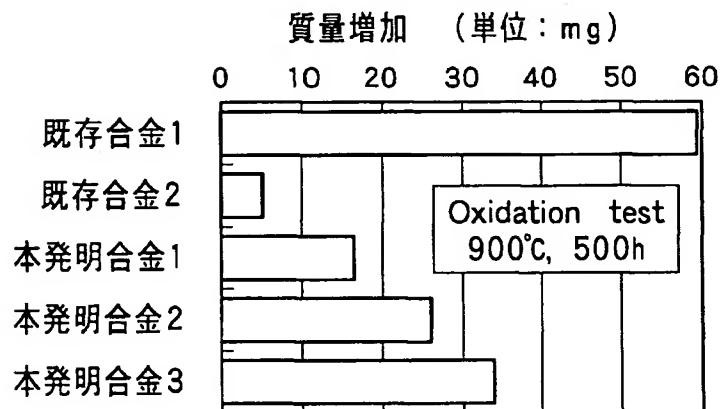
請求の範囲

- [1] 重量%で、Co9～11%、Cr9～12%、Mo1%以下、W6～9%、Al4～5%、Ti4～5%、Nb1%以下、Ta3%以下、Hf0.5～2.5%、Re3%以下、Co.05～0.15%、B0.005～0.015%、Zr0.05%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とするNi基超耐熱合金。
- [2] 重量%で、Co9～10%、Cr9～10%、Mo0.5～1%、W6～8%、Al4～5%、Ti4～5%、Ta2～3%、Hf0.5～2.5%、Re1～3%、Co.05～0.1%、B0.005～0.01%、Zr0.02%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とするNi基超耐熱合金。
- [3] 重量%で、Co10～11%、Cr10～12%、W8～9%、Al4～5%、Ti4～5%、Nb1%以下、Hf0.5～2.5%、Co.05～0.15%、B0.005～0.015%、Zr0.01～0.05%、残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とするNi基超耐熱合金。
- [4] Hfの重量%が0.5～1%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のNi基超耐熱合金。
- [5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のNi基超耐熱合金を用いて製造されたことを特徴とするガスタービン部品。
- [6] 一方向凝固鋳造法により製造されたことを特徴とする請求項5記載のガスタービン部品。

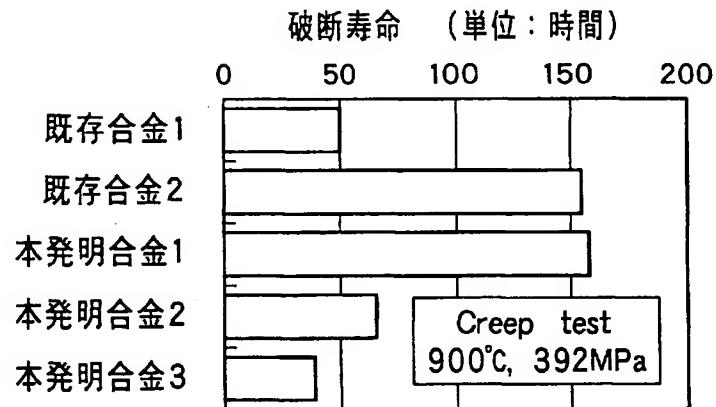
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C19/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C19/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-529677 A (Siemens AG.), 07 October, 2003 (07.10.03), & WO 01/009403 A1	1-6
A	JP 2000-129381 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2005 (24.03.05)Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C22C 19/05

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C22C 19/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922—1996年
 日本国公開実用新案公報 1971—2005年
 日本国登録実用新案公報 1994—2005年
 日本国実用新案登録公報 1996—2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 03-529677 A (シーメンス アクチエンゲゼルシヤフト) 2003. 10. 07 & WO01/00940 3 A1	1-6
A	JP 2000-129381 A (石川島播磨重工業株式会社) 2000. 05. 09 (ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 2005

国際調査報告の発送日

19.04.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鈴木 正紀

4K 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3475